

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

AEROSOL TYPE WATER AND OIL REPELLENT COMPOSITION

Patent Number: JP63075082
Publication date: 1988-04-05
Inventor(s): AMIMOTO YOSHIO; others: 02
Applicant(s): DAIKIN IND LTD
Requested Patent: ☐ JP63075082
Application Number: JP19860221202 19860918
Priority Number(s):
IPC Classification: C09K3/18; C08L33/16; C09K3/18; C09K3/30; D06M15/277; D06M15/643
EC Classification:
Equivalents: JP1775427C, JP4064636B

Abstract

PURPOSE: To aerosol type water and oil repellent composition, consisting of a copolymer of a specific polymerizable compound, silicone, solvent and propellant and capable of imparting water as well as oil repellency to various fibers.

CONSTITUTION: A composition obtained by blending (A) a homopolymer or copolymer of a polymerizable compound having perfluoroalkyl group or perfluoroalkenyl group and (meth)acrylic acid group, e.g. $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$, 2-ethylhexyl methacrylate, etc., with (B) a silicone which is a silicone oil, silicone varnish or a blend thereof, (C) a solvent capable of dissolving the polymer (A), e.g. methylchloroform, etc., and (D) a propellant. The blending weight ratio of the components (A) to (B) is preferably 30:70-95:5.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-75082

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)4月5日

C 09 K 3/18
C 08 L 33/16
C 09 K 3/18
3/30
D 06 M 15/277
15/643

1 0 4
L J E
1 0 2

6958-4H
7167-4J
6958-4H
6958-4H
6768-4L
6768-4L

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 エアゾル型撥水撥油剤組成物

⑯ 特 願 昭61-221202

⑰ 出 願 昭61(1986)9月18日

⑱ 発 明 者 網 本 吉 雄 大阪府高槻市大蔵司2-15-9
⑱ 発 明 者 青 山 博 一 大阪府高槻市如是町28-1-707
⑱ 発 明 者 岡 本 澄 子 大阪府豊中市千里園3-3-50
⑲ 出 願 人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
⑳ 代 理 人 弁理士 青 山 蓁 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

エアゾル型撥水撥油剤組成物

2. 特許請求の範囲

1. (A) パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の少なくとも1種のホモ重合体もしくは共重合体または前記重合性化合物の少なくとも1種と共重合可能な重合性化合物との共重合体、

(B) シリコーン油、シリコーンワニスまたはそれらの混合物であるシリコーン

(C) 重合体(A)を溶解する溶剤、および

(D) 噴射剤

を配合して成るエアゾル型撥水撥油剤組成物。

2. 重合体(A)とシリコーン(B)との重量比が30:70~95:5である特許請求の範囲第1項記載の撥水撥油剤組成物。

3. 重合体(A)とシリコーン(B)の合計重量が重合体(A)とシリコーン(B)と溶剤(C)の合計重

量に対して0.2~2.0重量%である特許請求の範囲第1項または第2項に記載の撥水撥油剤組成物。

4. 噴射剤(D)の重量が重合体(A)とシリコーン(B)と溶剤(C)の合計重量に対して1/4~2倍である特許請求の範囲第1~3項のいずれかに記載の撥水撥油剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の重合体を成分とする、各種の繊維に撥水撥油性を付与するエアゾル型撥水撥油剤組成物に関する。

[従来技術]

パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の重合体が繊維織物の撥水撥油剤として有用であることは知られており、エアゾル配合により簡便に繊維織物に適用

されている。しかしながら、かかる撥水撥油剤は、多くの場合、エアゾル散布により被処理物を白化させることがある。従来、白化を防止するため酢酸セロソルブなどを配合している。しかし、酢酸セロソルブは、強い刺激臭を有し、場合によっては撥水性を低下させるという欠点を有する。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、前記欠点を解決したエアゾル配合の撥水撥油剤組成物を提供することにある。

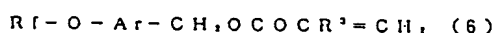
[発明の構成]

本発明の目的は、

(A) パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の少なくとも1種のホモ重合体もしくは共重合体または前記重合性化合物の少なくとも1種と共重合可能な重合性化合物との共重合体。

(B) シリコン油、シリコンワニスまたは
それらの混合物であるシリコン

(C) 重合体(A)を溶解する溶剤、および



〔式中、R^fは炭素数3～21のパーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルケニル基、R¹は水素または炭素数1～10のアルキル基、R²は炭素数1～10のアルキレン基、R³は水素またはメチル基、Arは置換基を有することもあるアリール基、nは1～10の整数を表わす。〕

で示される化合物を挙げることができる。

さらに具体的には、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{O}-$
 $\text{COCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_m\text{O}-$
 $\text{COC}(\text{CH}_2)_n=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_n-$
 $(\text{CH}_2)_m\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{C}$
 $\text{H}_2)_m\text{OCOC}(\text{CH}_2)_n=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n-$
 $(\text{CH}_2)_m\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_2-$
 $\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_m\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 CF_3-
 $(\text{CF}_2)_n\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_m\text{OCOC}-$
 $(\text{CH}_2)_n=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2-$
 $\text{CH}(\text{OCOCH}_2)\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_2)_n=\text{CH}_2$ 、

(D) 噴射剤

を配合して成るエアゾル型撥水撥油剤組成物により達成される。

重合体(A)において、パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物と共重合可能な他の重合性化合物との共重合体の場合では、前者が少なくとも共重合体中25重量%であり、好ましくは少なくとも40重量%である。

パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の例として、式：


$$\begin{aligned} &(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_3), \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}- \\ &\text{COCH}=\text{CH}_2, \text{C}_6\text{F}_5-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{O}- \\ &\text{COCH}=\text{CH}_2, \text{C}_6\text{F}_5-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{O}- \\ &\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2, \text{を例示することができる。} \end{aligned}$$

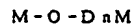
他の共重合可能な重合性化合物には種々のものがあるが、例示すると、

(1) アクリル酸およびメタクリル酸ならびにこれらのメチル、エチル、ブチル、イソブチル、t-ブチル、プロピル、2-エチルヘキシル、ヘキシル、デシル、ラウリル、ステアリル、イソボルニル、 β -ヒドロキシエチル、グリシジルエステル、フェニル、ベンジル、4-シアノフェニルエステル類、 $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ (ここで、Rはアルキル基、 n は1以上の整数である。)とのエステル、(2) 酢酸、プロピオン酸、カプリル酸、ラウリル酸、ステアリン酸等の脂肪酸のビニルエステル類、(3) スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン等のスチレン系化合物、(4) フッ化ビニル、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニリデン、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニ

ルまたはビニリデン化合物類、(5)ヘプタン酸ア
リル、カプリル酸アリル、カブロン酸アリル等の
脂肪族のアリルエステル類、(6)ビニルメチルケ
トン、ビニルエチルケトン等のビニルアルキルケ
トン類、(7)N-メチルアクリルアミド、N-メ
チロールメタクリルアミド等のアクリルアミド類、
(8)2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン、イソ
ブレン等のジエン類、および(9)ジメタクリル酸
エチレン等のアルキレングリコールまたはポリア
ルキレングリコールのアクリル酸またはメタクリ
ル酸エステルなどを例示できる。

シリコーン(B)として、シリコーン油、シリコ
ーンワニスまたはこれら混合物を用いる。

シリコーン油は、最も一般的には、式：



[但し、Mは $(CH_3)_2Si-$ 、Dは $-(CH_3)_2Si$
O-、nは0~8の整数である。]

で示されるメチルシリコーン油であって、粘度が
25℃において0.65~100000cs(センチ
ストークス)である。メチルシリコーン油には、ご

であり、nは平均0.1~6(ここで有機基 $R(CH_3$ 、
 C_6H_5 、および $CH_2=CH)$ とSiとの平均モル比
 R/Si が1.3~1.9である。)であり、通常、
メチル基とフェニル基の平均モル比 Me/Ph が
0.5以上である。]で示される繰り返し単位を有
する。本発明では、以上に挙げたものに限らず、
使用することができる。

尚、シリコーンワニスを製造するには、2つの
官能基を持ったジクロルシラン、例えば、ジメチ
ルジクロルシラン、メチルフェニルジクロルシラ
ン、メチルビニルジクロルシラン、ジフェニルジ
クロルシランなどと、3つの官能基を持ったトリ
クロルシラン、例えばメチルトリクロルシラン、
フェニルトリクロルシラン、ビニルトリクロルシ
ランなどを適当な割合で混合し、それを共加水
分解した後、加熱によって縮合して得られる初期の
低重合体を溶剤に溶解する。

シリコーン油およびシリコーンワニスには市販
品、例えば、トーレスシリコーンSH710および
SD8000(トーレスシリコーン(株)製)(粘度

く少量の $-(CH_3)_2Si-O-$ を含むものもある。

$$\begin{array}{c} | \\ O- \end{array}$$

このほか、 $-(CH_3)_2SiO-$ に代えて

$-(C_6H_5)_2SiO-$ 、 $-H(CH_2)_2SiHO-$ 、
 $-(CH_3)(C_6H_5)SiO-$ 、 $-(C_6H_5)_2SiO-$

と $-(CH_3)_2SiO-$ との混合したものまたはこ
れらのメチル基やフェニル基を塩素化したものを
構造単位として有するシリコーンが代表的なシリ
コーン油である。本発明では、以上に挙げたもの
に限らず、使用することができる。

シリコーンワニスは、重合初期状態にあるシリ
コーン樹脂を溶剤に溶解したもので、加熱すると
縮合を起こして三次元網状構造の皮膜を形成する
ものである。シリコーン樹脂は式： DT_n

[但し、Dは $-(CH_3)_2SiO-$ 、 $-(CH_3)(C_6H_5)$

$SiO-$ 、 $-(CH_3)(CH_2=CH)SiO-$ 、

$-(C_6H_5)_2SiO-$ であり、Tは $-(CH_3)_2SiO-$ 、

$$\begin{array}{c} | \\ O- \end{array}$$

$-(C_6H_5)_2SiO-$ または $-(CH_2=CH)SiO-$

$$\begin{array}{c} | \\ O- \end{array}$$

SH710: 500cps、SD8000: 50%
ミネラルターベン溶液で5cps)などを使用するの
が好都合である。

共重合体(A)とシリコーン(B)との重量比は
30:70~95:5であることが好ましい。

溶剤(C)は、重合体(A)を溶解する溶剤である
が、代表的なものとしては、炭化水素、例えばヘ
キサン、石油ターベン、含ハロゲン炭化水素、例
えばメチルクロロホルム、ハロゲン化水素、例え
ばトリクロロトリフルオロエタン、トリクロロエ
チレンおよびテトラクロロエチレンなどが挙げら
れる。

溶剤(C)の量は、重合体(A)とシリコーン(B)
の合計重量が重合体(A)とシリコーン(B)と溶剤
(C)の合計重量に対して0.2~2.0重量%にな
る量であることが好ましい。

填射剤(D)の代表的な例としては、トリクロロ
フルオロメタン、ジクロロジフルオロメタンおよ
びクロロジフルオロエタンなどが挙げられる。

填射剤(D)の重量は重合体(A)とシリコーン

特開昭63-75082(4)

よる撥水性Noとして表した。撥水性の評価基準を第1表に示す。

第1表

撥水性No	状 態
100	表面に付着湿潤がない
90	表面にわずかに付着湿潤を示す
80	表面に部分的湿潤を示す
70	表面に湿潤を示す
50	表面全体に湿潤を示す
0	表裏面が完全に湿潤を示す

実施例1

含フッ素モノマー $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{COCH}=\text{CH}_2$ [$n=3$ のもの55重量%と $n=4$ のもの28重量%と $n=5$ のもの11重量%と $n=6$ のもの4重量%と $n=7$ のもの1重量%の混合物] (以下、モノマーaと略す。)と2-エチルヘキシルメタクリレートの共重合体の0.4重量%メチルクロロホルム溶液70重量部とシリコン油(トーレスシリコンSH700、東レ(株)製)の0.4重量%メチルクロロホルム溶液30重量部

2表に示す。

比較例2

第2表に示す重合体を用いる以外は、比較例1を繰り返した。撥水性および白化の結果を第2表に示す。

(B)と溶剤(C)の合計重量に対して1/4~2倍であることが好ましい。

本発明の撥水撥油組成物には、他の成分、例えばシリコンワニスの変化剤などを必要に応じて加えることができる。

本発明の撥水撥油組成物を製造するには、例えば、重合体(A)を溶剤(C)により溶解した後、シリコン(B)を混合し、次いで噴射剤(D)を混合すればよい。

本発明の撥水撥油組成物を吹き付けにより適用する適当な基体は、天然および合成繊維ならびに皮革などである。

[発明の効果]

本発明のエアゾル型撥水撥油剤組成物においては、これにより処理された基体に白化が生じず、優れた撥水性が得られる。

[実施例]

以下に実施例および比較例を示し、本発明を更に詳しく説明する。

撥水性は、JIS L-1005のスプレー法に

の混合物に、噴射剤ジクロロジフルオロメタン(ダイフロン12、ダイキン(株)製)30重量部を加えて混合し、エアゾル型撥水撥油剤組成物を調製した。この組成物を、ナイロンの黒布に吹き付けたが、白化は生じなかった。また、ポリエステル/綿混紡布での撥水性を測定したが、結果を第2表に示す。

実施例2~8

第2表に示すような種類および量の重合体、シリコンおよび溶剤を用い、ジクロロジフルオロメタン30重量部を加え、エアゾル型撥水撥油剤組成物を調製した。撥水性および白化の結果を第2表に示す。尚、シリコン油には実施例1と同様のもの、シリコンワニスにはトーレスシリコンSD8000を用いた。

比較例1

実施例2と同様の重合体の0.4%メチルクロロホルム溶液100重量部にジクロロジフルオロメタン30重量部を加えてエアゾル型撥水撥油剤組成物を調製した。撥水性および白化の結果を第

第 2 表

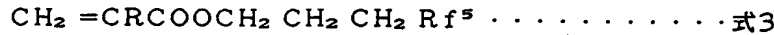
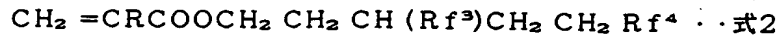
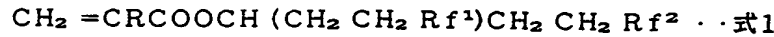
	重 合 体 (A)		シリコーン (B)		(A):(B) (重量比)	溶 剤	吹き付け量 (g/1000cm ²)	撥水性	白化
	種 類	重量比	種 類	重量比					
実施例 1	モノマーa 2-エチルヘキシルメタクリレート	6 4	シリコーン油	-	70:30	メチルクロロホルム	10	90	なし
実施例 2	モノマーa 2-エチルヘキシルメタクリレート グリシジルメタクリレート	6 3 1	シリコーンワニス	-	70:30	メチルクロロホルム	10	100	なし
実施例 3	モノマーa ステアシルメタクリレート	5 5	シリコーン油	-	70:30	ミネラルターベン	10	80	なし
実施例 4	モノマーa ステアシルアクリレート モノマーb 1)	6 3.5 0.5	シリコーンワニス	-	80:20	ミネラルターベン	10	90	なし
実施例 5	モノマーa シクロヘキシルメタクリレート	7 3	シリコーン油 シリコーンワニス	2 8	50:50	メチルクロロホルム	5	90	なし
実施例 6	モノマーa 2-エチルヘキシルメタクリレート N-メチロールアクリルアミド	6 3.5 0.5	シリコーンワニス	-	60:40	メチルクロロホルム	10	100	なし
実施例 7	モノマーa グリシジルメタクリレート	7 3	シリコーン油	-	60:40	メチルクロロホルム	10	90	なし
実施例 8	モノマーa ステアシルアクリレート モノマーc 2)	6 3 1	シリコーン油 シリコーンワニス	1 9	50:50	メチルクロロホルム	5	90	なし
比較例 1	モノマーa 2-エチルヘキシルメタクリレート グリシジルメタクリレート	6 3 1	—	-	100:0	メチルクロロホルム	10	80	あり
比較例 2	モノマーa ステアシルメタクリレート モノマーb	6 3.5 0.5	—	-	100:0	メチルクロロホルム	10	80	あり

注 1) モノマーb : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{COCH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2$, [n=平均2.3]

2) モノマーc : $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{COCH}_2\text{CH}_3$, [n=平均9]

【特許請求の範囲】

【請求項1】下式3で表される重合性単量体に基づく重合単位C、および、下式1で表される重合性単量体に基づ



ただし、式中のRf¹、Rf²、Rf³、Rf⁴ および Rf⁵ はそれぞれ同一でも異なってもよく、炭素原子数3〜20個のポリフルオロアルキル基を、Rは水素原子またはメチル基を示す。

【請求項2】重合単位A、重合単位Bおよび重合単位Cの含量に対する重合単位Aおよび重合単位Bの含量が1〜50重量%である請求項1記載の撈水撈油加工剤。

【請求項3】共重合体中の重合単位A、重合単位Bおよび重合単位Cの含量が30〜95重量%である請求項1または請求項2記載の撈水撈油加工剤。

【請求項4】請求項1、2または3記載の共重合体と液状媒体を含む撈水撈油加工剤組成物。

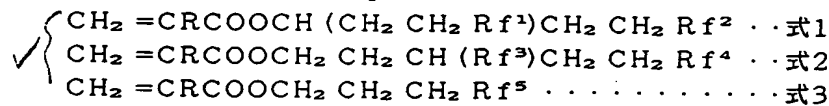
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、撈水撈油性の優れた撈水撈油加工剤に関し、より詳しくは、ポリフルオロアルキル基含有の特定の(メタ)アクリル酸エステルを重合単位とする重合体を有効成分とする撈水撈油性の優れた撈水撈油加工剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来よりパーフルオロアルキル基を含有する(メタ)アクリル酸エステルのようなポリフルオロアルキル基を含有する重合性単量体の単独重合体あるいはこれと他のアクリル酸エステル、無水マレイン酸、クロロブレン、ブタジエン、メチルビニルエトン等の重合性単量体との共重合体よりなる撈水撈油加工剤は知られている。なお、本明細書において、アクリル酸エステルとメタアクリル酸エステルを総称して「(メタ)アクリル酸エステル」という。「(メタ)アクリレート」、「(メタ)アクリル酸」、「(メタ)アクリルアミド」



ただし、式中のRf¹、Rf²、Rf³、Rf⁴ および Rf⁵ はそれぞれ同一でも異なってもよく、炭素原子数3〜20個のポリフルオロアルキル基を、Rは水素原子またはメチル基を示す。

【0006】また、重合単位A、重合単位Bおよび重合単位Cの含量に対する重合単位Aおよび重合単位Bの含量が1〜50重量%である共重合体を有効成分とする撈水撈油加工剤を提供する。さらに、共重合体中の重合単位A、重合単位Bおよび重合単位Cの含量が30〜95重量%である撈水撈油加工剤を提供する。またさらに、上記共重合体と液状媒体を含む撈水撈油加工剤組成物を

づく重合単位Aおよび/または下式2で表される重合性単量体に基づく重合単位B、を含む共重合体を有効成分とする撈水撈油加工剤。

などの用語も同様である。

【0003】しかしながら、上記ポリフルオロアルキル基を含有する重合性単量体のほとんどは、重合可能な官能基1個と、ポリフルオロアルキル基1個を有するものであった。撈水撈油性は、重合体(特に言及しない限り単独重合体と共重合体の両者を意味する)中のポリフルオロアルキル基の割合が高いほど良好であり、そのため、重合体中に高い割合でポリフルオロアルキル基を導入することおよびポリフルオロアルキル基を多数有する重合性単量体を高効率で製造することが望まれる。例えば、特開平6-145108号公報に、重合可能な官能基1個に対し、2個のポリフルオロアルキル基を含有する重合性単量体が例示されている。しかしながら、この化合物は製造方法が煩雑なことに加え、長鎖のポリフルオロアルキル基の導入が困難であるという問題点があった。

【0004】

【発明の解決しようとする課題】本発明は、重合可能な官能基1個に対して2個のポリフルオロアルキル基を含有する特定の(メタ)アクリル酸エステルから誘導される重合単位を含む共重合体を用いた、優れた撈水撈油性を有する撈水撈油加工剤の提供を目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため、下式3で表される重合性単量体に基づく重合単位C、および、下式1で表される重合性単量体に基づく重合単位Aおよび/または下式2で表される重合性単量体に基づく重合単位B、を含む共重合体を有効成分とする撈水撈油加工剤を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明における共重合体は、2個のポリフルオロアルキル基を含有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される重合単位A、Bと、1個のポリフルオロアルキル基を含有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される重合単位Cを必須とする(ただし、後述のようにさらにこれら以外の重合単位を含有していてもよい)共重合体である。

【0008】本発明の共重合体の原料となるポリフルオロアルキル基を含有する(メタ)アクリル酸エステルの

10

20

30

40

50